

DEC 1951 --

25X1

CONFIDENTIAL

25X1

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

INFORMATION REPORT

25X1

COUNTRY USSR

SUBJECT Summary and evaluation of Soviet Article, "Production of Silicon Alloys, Part I", by P. V. Gel'd, and N. N. Buinov

DATE DISTR. 24, NOV 53

NO. OF PAGES 2

NO. OF ENCLS.

SUPP. TO
REPORT NO.

25X1

THIS DOCUMENT CONTAINS INFORMATION AFFECTING THE NATIONAL DEFENSE OF THE UNITED STATES. WITHIN THE MEANING OF TITLE 18, SECTIONS 793 AND 794, OF THE U.S. CODE, AS AMENDED. ITS TRANSMISSION OR REVELATION OF ITS CONTENTS TO OR RECEIPT BY AN UNAUTHORIZED PERSON IS PROHIBITED BY LAW. THE REPRODUCTION OF THIS REPORT IS PROHIBITED.

THIS IS UNEVALUATED INFORMATION

1. [] "Production of Silicon Alloys, Part I" by P. V. Gel'd and N. N. Buinov, Journal of Applied Chemistry, v. 23, No. 10, October 1950, pp. 1087-1094. The substance of this article relates to the study of the alloys of silicon during melting of the alloys, and to the attempt to draw conclusions regarding the amount and the nature of the lost material through study of the fine deposits in the electric furnace. The author arrives at the following conclusions:

- (a) On the basis of chemical, microscopic (optical) and electron microscopic examination of the gaseous products in furnace-melting alloys of silicon, it is shown that the losses of silicon characteristic of the furnace are connected with the formation of oxide of silicon (SiO).
- (b) Electron microscope studies of the "dust-like" deposits show that these deposits are made of spherical particles of a diameter from 50 to 10,000 Angstrom units. This circumstance is explained by the fact that during the process of cooling of the furnace gases, the oxide of silicon which is present in this case is condensed and then further oxidized with the formation of SiO_2 .
- (c) It is suggested that there exist two liquid oxides of silicon, one is liquid and the other solid, which is metastable, i.e., may undergo allotropic transformation. It is shown that brown, glasslike deposits which are found in the cold zones of the furnace are the products of the partial decomposition of oxide of silicon into silicon and SiO_2 .

25X1

CONFIDENTIAL

25X1

DISTRIBUTION	STATE	<input checked="" type="checkbox"/> ARMY	<input checked="" type="checkbox"/> NAVY	<input checked="" type="checkbox"/> AIR (OTIC)	<input checked="" type="checkbox"/> FBI	<input checked="" type="checkbox"/> C/ST	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
--------------	-------	--	--	--	---	--	-------------------------------------	-------------------------------------

This report is for the use within the USA of the Intelligence components of the Departments or Agencies indicated above. It is not to be transmitted overseas without the concurrence of the originating office through the Assistant Director of the Office of Collection and Dissemination, CIA.

25X1

25X1

- 2 -
[redacted]

25X1

CONFIDENTIAL
[redacted]

25X1

2.

The paper does not contain valuable information: in American practice [redacted]
[redacted] the losses of "just-like" nature do not constitute a problem.

25X1

25X1

25X1

- end -

25X1

[redacted]

25X1

[redacted]

25X1

CONFIDENTIAL
[redacted]

25X1

Т. XXIII, № 10

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

1950

Journal of Applied Chemistry, Oct., 1950
 pp. 1087-1094

ВЫПЛАВКА КРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ*

R. K. Gel'd * N. N. Bui'nov
 П. В. Гельд и Н. Н. Буйнов

Кафедра теории металлургических процессов Уральского политехнического института
 и Институт физики металлов Уральского филиала Академии Наук СССР

Многочисленные лабораторные и производственные наблюдения за поведением кремнистых сплавов при высоких температурах указывают на заметную ее летучесть в восстановительной среде. Это обстоятельство обычно объясняется промежуточным образованием окиси кремния, обладающей существенно большей упругостью пара, чем кремнекислота и кремний [1]. Именно возгонкой окиси кремния и последующим выделением ее паров в холодных зонах печей обуславливается сильное дымообразование, наблюдаемое при выплавке различных марок ферросплавов в электропечах, производстве ферросилиция в доменных печах, выплавке электростали кремнепостоянственным процессом, производстве фосфора и фосфорной кислоты термическим и электротермическим методами и во многих других случаях, когда кремнекислота (или силикаты) нагрета до высокой температуры в присутствии подходящего восстановителя.

Особо ярко выражено это обстоятельство при производстве кремнистых сплавов. где постоянный процесс осуществляется ступенчато ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} \rightarrow \text{Si}$) [2], а также при осуществлении силикотермических взаимодействий ($\text{Si} \rightarrow \text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2$) [3].

Исследование продуктов возгонки различных печных устройств в свете сказанного имеет существенное значение, так как позволяет более глубоко понять механизм взаимодействий, разыгрывающихся в технологических агрегатах, выяснить причины потери ценных компонентов шихты и электроэнергии на их возгонку, а также изучить санитарно-технические условия работы обслуживающего персонала и в некоторых случаях причины профессиональных заболеваний.

В первой части настоящей работы дается описание и обсуждается происхождение продуктов возгонки, образующихся при производстве некоторых кремнистых сплавов (кристаллический кремний, ферросилиций, силикохром), а во второй — при осуществлении ряда металлотермических процессов (безуглеродистый феррохром, ферромolibден, ферротитан), плавке электрокорунда и производстве плавленного магнетита.

Важнейшими реакциями, разыгрывающимися при выплавке кремнистых сплавов, являются процессы восстановления кремнекислоты до кремния, осуществляющиеся с промежуточным образованием окиси кремния. Высокая летучесть последней обуславливается, с одной стороны, интенсивное взаимодействие ее паров с восстановителем (обычно углеродом), а с другой, — обуславливает заметные ее потери с горючими газами. Для наглядности отметим, что выплавка 45% ферросилиция сопровождается выгоном $\sim 45\%$ выходящего в печь кремния,** а производственно 75% Fe, Si — даже 100% [4]. Потери таких количеств кремния существенно сказываются как на экономии производства, так и на условиях труда рабочих.

Выказанное выше предположение о роли окиси кремния в связи с потерями кремния не является общепризнанным. В ряде литературных источников [5-8] их

* Сообщение 1 из области работ по исследованию продуктов возгонки на ферроплавных печах.

** В форме кремнекислоты и силикатов.

объясняют улетучиванием паров кремния или кремниевой кислоты, а иногда и протеканием химическим уносом частичек шихтовых материалов. В некоторых случаях полагают, что половина потерь кремния связана с образованием SiO , а вторая половина обусловлена возгонкой паров Si .

Следует, однако, заметить, что перечисленные выше гипотезы не имеют достаточного экспериментального обоснования; это делает их малоубедительными. Между тем лабораторные исследования однозначно показывают, что возгонка кремния и эвaporation определяется образованием окиси кремния, обладающей упругостью пара, намного большей, чем кремний и кремниевая кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Существенные подтверждения справедливости гипотезы о решающей роли окиси кремния дают данные, полученные при изучении продуктов возгонки ряда ферросплавных печей.

Трудность выяснения природы первичных продуктов возгонки состоит в том, что на γ -эне колонника они окисляются кислородом воздуха до кремниевой кислоты. Лишь относительно редко, при низком расходе электродов, электрододержатели частично оказываются на не продолжительный период времени в восстановительной среде, когда возможно отложение на них неокислившихся продуктов возгонки. Изредка также наблюдается конденсация возгонки и непосредственно в шихтовых материалах вблизи поверхности колонника.

Характерным для всех подобных отложений является то, что сумма процентных содержаний компонентов образцов (при допущении, что весь кремний находится в форме SiO_2) всегда значительно превышает 100% и в ряде случаев достигает 125—130% (таблица).

Химический состав (в %) некоторых продуктов возгонки из печей, выплавляющих ферросплавы и кристаллический кремний

№№ проб	Наименование проб	SiO_2 *	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	SO_2	Потери при прокаливании	N
1	Колошниковая пыль	98.52	1.91	0.74	1.95	—	0.90	0.25	104.2
2	Падет на мантеле	94.44	2.61	1.19	2.55	—	0.58	1.92	103.2
3	Падет на щеле электрододержателя	98.83	2.03	0.63	2.13	—	0.83	0.72	105.2
4	Насталь на электроде (под электрододержателем)	125.10	—	1.70	0.28	0.18	—	1.50	128.0
5	Насталь на электроде (под электрододержателем)	125.91	—	0.91	0.19	0.32	—	1.16	129.0
6	Образец с поверхности колонника	127.90	0.83	1.17	—	—	—	—	129.0

* Существенное различие в составе проб №№ 1—3 и 4—6 связано с тем, что первые отбирались из мест, в которых господствовала более окислительная атмосфера, чем в зоне отложения последних. Очевидно поэтому, что пробы №№ 4—6 по своему составу ближе к первичным продуктам возгонки, чем образцы №№ 1—3; это делает целесообразным их более полное описание.

Образцы №№ 1—3 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

Образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты, а образцы №№ 4—6 отобраны из мест, где кремний окисляется кислородом воздуха до кремниевой кислоты.

Насталь кремния, образующаяся на электроде, имеет вид тонкого слоя, который легко снимается с электрода.

процесса
разлагает [1]
ловина обра-
зуют доста-
т. Между тем,
в основном
фра, порошк.

о рещию.
тении про-

попункти
дсорбиро
ри низкой
тси на пе-
де, когда
попункти.
редакционно

то, что
оценении,
дильно про-
та).

чки и
ский

	У
25	101,27
29	102,29
33	105,91
35	120,07
36	120,07
37	120,07

свистно
твенно
тедиче
ближе
делает

Порция № 4 (настыль на электроде под электродержателем) имеет паточную окраску в виде почковидного сростка. С поверхности он коричневого цвета, блестящий в свежем виде — горохово-желтого цвета с жирным блеском. Твердый (твердость 2-3), хрупкий, в изломе мелкозернистый. Иногда при раскалывании образцы хрупко падают без образования сердцевины, хорошо видны на рис. 1. Центральная часть сердцевины состоит из полупрозрачного стекловидного вещества, а периферия — из матово-белого материала. На полевом в форме паточных образований выделяется горохово-желтый покров, анализ которого приведен в таблице.

Полупрозрачная сердцевина в иммерсионном препарате бесцветна, оптически изотропа, имеет коэффициент преломления $n = 1.436$, что идентифицирует ее с метастабильным. Периферийное, матово-белое образование является оптически анизотропным 3-кристаллитом с $N_g = 1.487$, $N_p = 1.434$; $N_g - N_p = 0.053$.

Исследование мелко измельченного коричневого покрова в иммерсионном препарате показало, что даже самые тонкие его частицы совершенно непрозрачны.

Образцы № 4 по составу, окраске, химическим свойствам во многом напоминают образцы, образующиеся при силнатурном обжиге карбонидных нагревателей, известные Павловым [7].

Показательная грануляция форма настыли, указывающая на возмещение его в результате капиллярной конденсации (или опалесценции) продуктов озонки.

Анализ структуры образца, поименованному, связан с тем, что по ходу плавления электродержатель опускается из более окислительной и более по-настоящему зону защитного устройства.

Значительный интерес представляет образец № 6, надутый горновыми газами на поверхности колошника; он имел форму шарика с кольцом несправленной формы с толщиной стенок в 2-4 мм и диаметром 100-150 мм. Глубина его поверхность была гладкая и то же, как внутренняя покрыта небольшими опалесцирующими натеками (диаметром от 0.3 до 0.5 мм), образовавшимися в результате капиллярной конденсации продуктов озонки. Материал образца буровато-желтого цвета, внешне сходен с образцом № 4. В иммерсионных препаратах прозрачен, даже при использовании полевых источников света. Исследование по-прежнему в отраженном свете показало, что образец микроскопически неоднороден. Он состоит из двух фаз, одна из которых образует относительно равномерно распределенные светлыми частями пылевой дисперсности. Местами, однако, они коагулируют, образуя гранитально-белые включения, размер которых достигает 0.05-0.1 мм (рис. 2). То, что эти частицы возникли за счет коагуляции более мелких, видно на рис. 3, на котором фиксирована промежуточная стадия подобного процесса. При увеличении структуры мелких глобул были сняты фотографии (в масляной среде) с увеличением в 2400 раз, одна из которых представлена на рис. 4. Белое поле на ней соответствует большей части, образовавшейся в результате коагуляции. Кроме того из этого рисунка, диспергированные частицы имеют округлую форму с размером в 0.001 мм. Сопоставление поправки образца и эталона, изготовленного из порошка кристаллического кремния, азотного и клинфоль, позволяет считать, что фаза, состоящая из мелких, так и крупных глобул в основном состоит из кремния. К тому же результату приводит анализ рентгеноструктурного анализа.

Отмеченная непрозрачность образцов непосредственно связана с наличием в них высокодиспергированного металлического кремния. Проведение этих частей, поименованному, следующее. Как известно, окисел кремния стабилен лишь при высоких температурах. Некоторые исследователи полагают, что твердую окись кремния нельзя получить в метастабильном состоянии отапливая большой скоростью ее расплава на кремний и кремниевую кислоту. Если не считать себя подобным, представляется, оговорочной и не достаточно аргументированной, тем не менее, то можно ожидать, что образцы № 4-6 и им подоб-



Рис. 1. Внешний вид настыли на электроде печи, выплавляющей кристаллический кремний.

Сопоставление поправки образца и эталона, изготовленного из порошка кристаллического кремния, азотного и клинфоль, позволяет считать, что фаза, состоящая из мелких, так и крупных глобул в основном состоит из кремния.

1090

П. В. Гельд и Н. Н. Буйнов

ные образовались в результате конденсации пара SiO до жидкости, богатой SiO . Понижение температуры, особенно в условиях жидкой фазы, способствует распаду SiO на SiO_2 и Si и коагуляции последней.

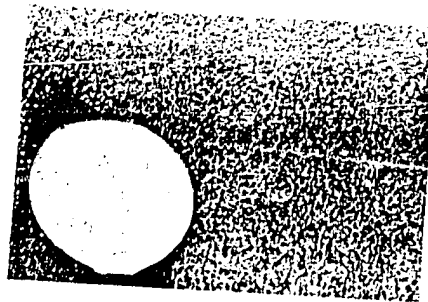


Рис. 2. Микрофотография полировки образца с поверхности колошника (увел. 600). Видна крупная частица кремния.

В размягченном шаровом образце возникли глобулы кремния различной дисперсности. То обстоятельство, что все они имеют округлую форму, указывает на значительную вероятность их образования при температуре выше температуры плавления кремния (1414°C). Отсюда следует, что ниже этой температуры твердая окись кремния метастабильна. Более того, следует считать, что твердая SiO , по-видимому, метастабильна и при более высоких температурах, так как отмеченный выше распад имел место выше температуры плавления SiO . Правда, последнее не совсем точно, так как исследованный образец не состоял из чистой SiO , а содержал, с одной стороны, небольшое количество плавней ($\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2,0\%$), а с другой, кремнекислоту ($15,5\%$) — продукт окисления SiO . Конденсированная

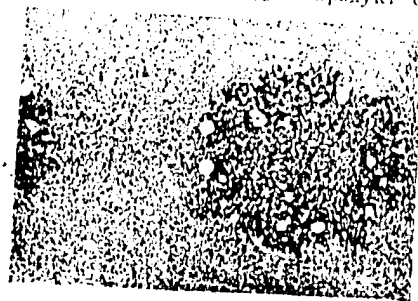


Рис. 3. Микрофотография полировки образца с поверхности колошника (увел. 300). Начальная стадия коагуляции.

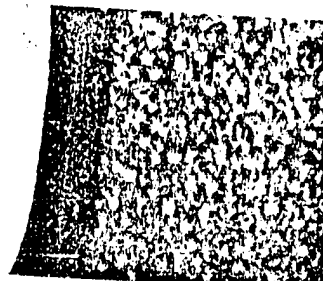


Рис. 4. Микрофотография полировки образца с поверхности колошника (увел. 2300). Белое поле — крупная частица кремния (рис. 2).

окись кремния является стабильной лишь при очень высокой температуре. Попытки добиться заметной гетерогенизации синтетической окиси кремния в твердом состоянии, путем ее отжига при температурах до 1200°C , окончились неудачей. Это еще раз подчеркивает кинетическую сложность распада SiO и его реализуемость лишь при температурах, близких к температуре плавления кремния.

Известно, что окисление кремния происходит по механизму, в котором участвуют кислород и окись кремния. В допоники синте

ника печи, т. за счет охл неитов и их ине зависимо ныйлики сои ждается мног ных налетов $\text{CaO} - 1-6\%$. Поэтому жи

обсуждения исследования Как было до 1%: набо 75% феррос

Электронн. ионы газе: 45% ферро. к аналогичн. можно заклю

графин дымр что господст чинны полидн

Приведен

В допоники синте

1. окисни

жидкости, их жидкой и послед- ние этого шаровом. глобули ой дисперс- ностью, округлую на зна- ность их температура (1414°С). что ниже твердая метаста- о, следует SiO₂ по- билна и темпера- меченный дел место плавления ный об- роны, не- другой, — рованная

полнородки
колошника
— крупная
2)

темпера-
той окиси
ратурах
кнети-
и темпе-
и можн
с колош-

ника печи, так и из ее летки (при выпуске металла). Они образуются за счет охлаждения горючих газов, конденсации летучих компо- нентов и их догорания на колошнике. В силу этого обстоятельства, ние зависимости от первичного состава возгоняемых компонентов, пылинки состоят из почти чистой кремнекислоты. Это подтвер- ждается многочисленными анализами, согласно которым состав дымо- вых налетов колеблется в пределах: SiO₂ — 70—90%, R₂O₃ — 6—10%, СаО — 1—6%, MgO — 1—5%, потеря при прокаливании 0.5—15%. Поэтому химический анализ пыли вряд ли может быть полезен для обсуждения роли окиси кремния в выносе кремния. Напротив, исследование формы и размеров пылинок может оказаться более про- дуктивным.

Как было показано ранее^[8], пыль, образующаяся при выплавке 75% ферросилиция, состоит из сферических частиц диаметром от 50 Å до 1 μ; наибольшее распространение имеют частицы диаметром в не- сколько сот ангстрем. Сопоставление формы пылинок с отмеченным выше фактом капельной конденсации окиси кремния вблизи поверх- ности колошника позволяет сделать предположение о том, что пы- линки возникают за счет окисления тумана SiO, образующегося при охлаждении горючих газов у поверхности колошника. Подобный генезис подтверждается также и тем обстоятельством, что возгонка синтетической окиси кремния в окислительной атмосфере приводит к формированию дыма, твердые частицы в котором имеют столь же сферическую форму, как и в промышленных образцах^[8].

Электроно-микроскопическое исследование пыли, выносимой гор- ючими газами из печей, выплавляющих кристаллический кремний, 45%-й ферросилиций и разные марки ферросиликохрома, приводит к аналогичным выводам о происхождении дымов. Это, в частности, можно заключить на основании рис. 5, где приведены темновые фото- графии дымовых налетов при увеличении в 21 000 раз. Из них видно, что господствующее число пылинок имеет сферическую форму. При- чинны полидисперсности частиц обсуждались ранее^[8,9] и, повидимому, связаны с разновременностью их зарождения, неоднородностью кон- центрации конденсирующегося вещества в отдельных местах печи и различными условиями охлаждения горючих газов.

Как видно из рис. 5, пылинки, образующиеся при выплавке ферро- силикохрома, отмечаются несколько более высокой дисперсностью, чем для двух других образцов. Это, повидимому, связано, с одной стороны, с лучшими условиями улавливания кремния свежее восстано- вленным хромом и развитием взаимодействия SiO с окисью хрома, а с другой, — с большим объемом горючих газов, выделяющихся в относительно холодных частях печи при восстановлении хромитов угле- родом, существенно понижающих концентрацию в них окиси кремния.

Приведенные данные о дисперсности пылинок находятся в согласии с результатами исследования аэрозолей, образующихся при изгото- влении и обработке плавленого кварца. В последнем случае более 80% всех частиц имеют диаметр менее 1 μ^[10].

В дополнение к ранее выполненным исследованиям продуктов воз- гонки синтетической окиси кремния нами были изучены дымовые налеты, получающиеся при нагревании SiO₂ в восстановительных усло- виях (графит) и испарении кремния в окислительных (воздух). Оказа- лось, что строение пылинок и в этом случае сферическое. Это об- стоятельство можно рассматривать как дополнительное подтверждение применимости принципа последовательных превращений Байкова^[11] к окислитель-восстановительным взаимодействиям, развивающимся в присутствии кремния, по схеме^[12] $Si \rightleftharpoons SiO \rightleftharpoons SiO_2$.

То обстоятельство, что взаимодействие SiO_2 с графитом приводит к образованию окиси кремния, не удивительно и достаточно экспериментально изучено [1, 2]. Более интересно, что к тому же ведет и окисление кремния. Повидимому, в связи с этим обстоятельством найдется хорошо известное технологам явление дымления кремнистых сплавов (кристаллический кремний, ферросилиций, ферросиликохром и пр.) при их выпуске из печи, несмотря на относительно низкую температуру металла (1500—1600°C). Тем же причинами следует, вероятно, объяснять и природу обильного дымообразования при продувке кремнистого чугуна легированием стали кремнием на жолобе и т. д.

В этом отношении кремний весьма походит на своего аналога — германия, окисление которого сопровождается возгонкой хорошо летучего низшего его оксида (GeO), образующего белый дым [14].

Так как при выплавке ферросилиция в шихте содержится железо, а при выплавке ферросиликохрома еще и хром, интересно было выяс-

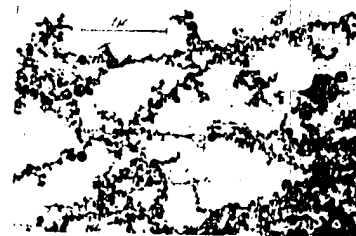
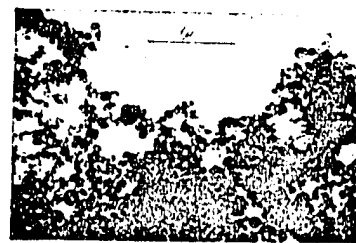


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии (увел. 21 000) дымовых налетов, получающихся при выплавке:
Наверху — 4% Fe, Si; слева — кристаллического кремния; справа — 4% Fe, Si, Cr.

нить структурные особенности возгонов, получающихся при испарении этих металлов в окислительной среде.

На рис. 6 представлены электронно-микроскопические фотографии дымовых налетов железа и хрома, полученных с помощью дуги. Железо дает высокодисперсную систему, отдельные частицы которой все же имеют округлый характер. Напротив, для хрома, при той же высокой дисперсности, свойственно образование довольно хорошо оформленных шестигранных пластинок, которые, согласно электронографическим исследованиям, состоят из окиси хрома.

Не касаясь деталей строения этих возгонов, отметим, что в структурном отношении они существенно отличаются от сферических частиц, образующихся при испарении соединений кремния. Это, в совокупности с химическим анализом образцов пыли, показывает, что описанные ранее электронно-микроскопические фотографии (рис. 5) относятся действительно к процессу окисления окиси кремния.

Один из кремнистых образцов, который ждал, чтобы частицы существующих наплате и это при сравнении т. е. так Излучения по той периферии горючих с восста приводит к непро-



Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии дымовых налетов железа и хрома.

По м. конденсация стороны, рода. По следующим

$\approx \text{SiO}_{2(\text{ам})}$ констант.

Углерод $1.1 \cdot 10^{-3}$

Получаем: ΔT

Это у колошников окиси кремния

окисления

Справедливо экспериментальной темп-

приводит
эксперимент
и окисле-
нием нахо-
димых кремни-
стых пылин
хромом
низкую
следует,
при про-
да легиру-
ла жолте

кремний
аналога —
торого со-
ой хорошо
исла (GeO_2),
4 [14].
е ферроси-
аи железа,
или хрома
было шаяс-



Фиг. 6. Электронно-микроскопические фотографии (увел. 21 000) дымовых налетов

окислов железа (слева)

и хрома (справа).

при испаре-

фотографии

и которой

при той же

но хорошо

электронно-

что в струк-

сферических

это, в сово-

значает, что

ни (рис. 5)

еминия.

Однородно-шарообразная форма пылинок, выделяющихся при плавке кремнистых сплавов, отсутствие ограниченных и неправильной формы образований позволяют с достаточной степенью вероятности утверждать, что основная масса дыма не содержит механически увлеченных частиц шихты той дисперсности, которая обеспечила бы их устойчивое существование в дыме. Несомненно, что быстро поднимающиеся по шахте печи газы увлекают за собой кусочки шихты; особо заметно это при образовании свищей. Однако подобные крупные частицы сравнительно быстро оседают на колошник или догорают (уголь), т. е. так или иначе удаляются из газовой фазы.

Изложенные выше данные позволяют поэтому полагать, что причина потерь кремния при выплавке его сплавов связана с недостаточной переработкой в шахте печи окиси кремния, являющейся промежуточным продуктом восстановления. Кратковременность пребывания горючих газов в печи, недостаточно развитая поверхность контакта с восстановителем и частичное блокирование последнего карбонидом приводит к тому, что в газовой фазе сохраняется заметное количество непрореагировавшей окиси кремния.



Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии (увел. 21 000) дымовых налетов окислов железа (слева) и хрома (справа).

По мере подъема газов к колошнику и их охлаждения происходит конденсация SiO и образование капелек тумана, окисляющихся, с одной стороны, кислородом воздуха, CO_2 и H_2O , а с другой, — окисью углерода. Реализуемость последнего взаимодействия вытекает из ниже-следующих соображений. Как известно [1], для реакции $\text{SiO}_{2(\text{тв.})} + \text{C}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons \text{SiO}_{(\text{газ.})} + \text{CO}_{(\text{газ.})}$ при 1600°K (температура колошниковых газов) константа равновесия $K_p \approx P_{\text{SiO}} \cdot P_{\text{CO}} \approx 1.45 \cdot 10^{-5}$.

Угругость же пара окиси кремния при этой температуре P_{SiO}^0 равна $1.1 \cdot 10^{-3}$ атм.

Полагая с первым приближением, что для горючих газов $P_{\text{CO}} \approx 1.0$ атм., имеем: $\Delta F = RT(\ln 1.0 \cdot 1.1 \cdot 10^{-3} - \ln 1.45 \cdot 10^{-5}) > 0$.

Это указывает на то, что при температурах, господствующих на колошнике, окись углерода является окислителем конденсированной окиси кремния. Таким образом, изучаемые дымовые налеты, представляющие собой почти чистую кремнекислоту, являются продуктами окисления SiO не только O_2 , CO_2 и H_2O , но и CO .

Справедливость последнего заключения была нами подтверждена экспериментально. С этой целью навеска твердой окиси кремния, подвешенная в пробирке к пружинным весам, нагревалась до определенной температуры в атмосфере окиси углерода. Как видно из рис. 7,

построенного в координатах увеличение веса 1 г окиси кремния — время в часах, с ростом температуры скорость обсуждаемого взаимодействия заметно возрастает. Однако даже за 8 часов при 1200°C процесс окисления окиси кремния полностью не заканчивается и к концу опыта резко замедляется благодаря отложению плотного покрова углерода и кремнекислоты.

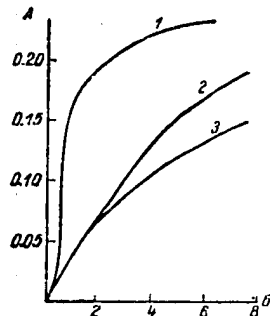


Рис. 7. Влияние температуры и времени на скорость окисления твердой окиси кремния окисью углерода.

A — увеличение веса 1 г окиси кремния; B — время (в часах); 1 — 1200°C; 2 — 1250°C; 3 — 1300°C.

3. Высказаны соображения о возможности существования жидкой окиси кремния и метастабильности твердой. Показано, что коричневые стекловидные отложения, образующиеся в холодных зонах печных устройств, являются продуктами частичного распада окиси кремния на кремний и кремнекислоту.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. В. Гельд и М. Н. Кочнев, ЖНХ, 24, 1219 (1948). — [2] П. В. Гельд, Сталь, 8, 706 (1947). — [3] П. В. Гельд, ДАН СССР, 67, 495 (1948). — [4] С. И. Хитрик, Сталь, 7, 603 (1947). — [5] А. Д. Крамаров, Электрометаллургия ферросплавов, ОНТИ (1936). — [6] К. П. Григорович (редактор), Электрометаллургия ферросплавов, ОНТИ (1937). — [7] А. И. Новиков, ЖНХ, 20, 431 (1947). — [8] П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, ДАН СССР, 67, 1073 (1949). — [9] А. Б. Шехтер, С. З. Ротинский и С. Сахарова, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 491 (1946). — [10] С. Л. Данишевский, Агрохимия из промышленности, Изд. Инст. гигиены труда, Л., 157 (1939). — [11] А. А. Байков, Металлургия, 5, 5 (1926). — [12] Я. С. Щедровицкий, Сталь, 6, 555 (1948). — [13] П. В. Гельд, А. Г. Кологреева и Н. П. Серебрянников, ЖНХ, 24, 1260 (1948). — [14] А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Госгеолгиздат, 140 (1948).

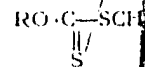
Поступило в Редакцию
2 октября 1949 г.

* Полное окисление должно сопровождаться приростом веса 1 г окиси кремния

Т. ХИМ, №

Наука

Экспериментально-аналитическим методом
Таким образом, водородной реакцией двух атомов препарата.
Интересно, что с. распр. иную, чем эти мами серы.
С этой целью исследований р. n-Кецилл



(CH₃—, C₂H₅— пред. галлион взаимодейств. зола) SiCl₄ тогенных

Для изм. синтезиров. алифатичес. новых кист. соединений